

PACSnumbers: 61.43.Gt, 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.07.Wx, 81.20.Wk, 83.50.Uv, 83.80.Fg

Оценка эффективности нанопористого материала, полученного активированием кофейного шлама

Н. В. Сыч¹, С. И. Трофименко², Н. Н. Цыба¹, В. М. Викарчук¹,
Л. А. Купчик¹, М. Ф. Ковтун¹, А. Клунко³

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев, Украина

²Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина

³Национальный технический университет
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина

Получены образцы активированных углей из порошкообразного кофейного шлама. Изучены характеристики пористой структуры нанопористого материала (удельная поверхность по БЭТ — 835 м²/г, удельная поверхность мезопор — 230–300 м²/г, суммарный объем пор — 0,5–0,6 см³/г), дана оценка сорбционных свойств по веществам-маркерам, исследована селективность образцов по отношению к ионам тяжелых металлов, что доказывает целесообразность использования этого материала для очистки промышленных стоков.

Одержано зразки активованого вугілля із порошкоподібного кофейного шламу. Вивчено характеристики поруватої структури нанопоруватого матеріалу (питома поверхня за БЕТ — 835 м²/г, питома поверхня мезопор — 230–300 м²/г, сумарний об'єм пор — 0,5–0,6 см³/г), дано оцінку сорбційних властивостей по речовинах-маркерах, досліджено селективність зразків по відношенню до йонів важких металів, що доводить доцільність використання цього матеріалу для очистки промислових стоків.

Samples of activated carbon are fabricated from powdered coffee sludge. The characteristics of porous structure of nanoporous material (with BET specific surface area of 835 m²/g, mesopores' specific surface area of 230–300 m²/g, total pore volume of 0.5–0.6 cm³/g) are studied. Sorption properties of marker-substances are evaluated. The selectivity of samples

with respect to heavy-metal ions is investigated that proves the expediency of use of such a material for the treatment of industrial effluents.

Ключевые слова: кофейный шлам, физическое активирование, пористая структура, удельная поверхность, сорбция тяжёлых металлов.

Ключові слова: кофейний шлам, фізичне активування, порувата структура, питома поверхня, сорбція важких металів.

Key words: coffee sludge, physical activation, porous structure, surface area, sorption of heavy metals.

(Получено 6 марта 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди множества сырьевых источников, пригодных для получения активированных углей, продукты растительного происхождения занимают значительную долю [1–4]. В настоящее время достаточно хорошо изучены технологии получения сорбционных материалов из скорлупы кокосовых орехов, абрикосовой и персиковой косточек [5–8].

Одним из объектов, привлекающих внимание в качестве исходного сырья для переработки и получения адсорбентов, является кофейный шлам [9–13]. Кофе является одним из наиболее широко употребляемых продуктов, который используется в пищевой промышленности. При переработке этого продукта в быту или производстве растворимого кофе в больших количествах образуются отходы, которые могут быть успешно утилизированы путем их превращения в сорбционные материалы [10, 11].

Немаловажным фактором, принимаемым во внимание при разработке новых сорбционных материалов, является зольность исходного сырья. С этой точки зрения кофейный остаток удовлетворяет предъявляемым требованиям. Зольность кофейных отходов составляет 1,0–1,5%.

Привлекательным является также то, что при работе с кофейным шламом исключаются трудоёмкие технологические операции, традиционно выполняемые при получении сорбционных материалов, — измельчение и рассев. Размер частиц кофейного шлама составляет 0,5–2,0 мм, что является оптимальным для разработки углей.

Целью работы было установление оптимального температурного режима получения высокопористых адсорбентов из отходов производства растворимого кофе, изучение их пористой структуры, оценка сорбционных свойств и эффективности в процессе поглощения ионов тяжёлых металлов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице 1 приведён элементный анализ кофейного шлама, взятого из СП «Галка» Ltd. (Львовская обл.). Из таблицы видно, что кофейно-шламовый остаток имеет относительно невысокое содержание углерода.

Блок-схема приготовления адсорбентов из кофейного шлама представлена на рис. 1. Наличие жирных кислот, содержащихся в кофейных зёрнах, обуславливает необходимость предварительной обработки шлама растворителями. В данных исследованиях для этой цели использовали гексан. Промытый растворителем и высушенный продукт карбонизовали в токе аргона с постепенным подъёмом температуры до 650°C. Полученный карбонизат активировали водяным паром при фиксированных температурах (750, 800, 850°C).

ТАБЛИЦА 1. Элементный анализ кофейного шлама.¹

Влага, вес. %	Зольность, вес. %	Элементный анализ, %			
		C	H	S	O + N
8,6	1,56	43,60	5,68	0,005	49,42

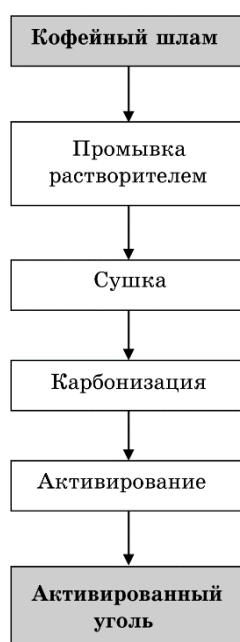


Рис. 1. Блок-схема получения активированного угля из кофейного шлама.²

Информацию о пористой структуре получаемых сорбционных материалов получали первоначально путём измерения объёма сорбционных пор по бензолу, а затем при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К, используя технику NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением измерений образцы выдерживали под вакуумом $1 \cdot 10^{-4}$ торр при температуре 180°C в течение 4 ч. Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$). t-Plot-метод использовали для оценки объёма переходных и микропор (V_{mi}), а также поверхности микропор (S_{mi}). Распределение пор по размерам (PSD) рассчитывали при помощи ВЈН-метода, используя изотерму десорбции. Суммарный объём пор оценивали, преобразуя максимальный объём поглощённого при относительном давлении $p/p^0 = 0,99$ азота в объём жидкого азота. Объём переходных пор рассчитывали как разницу между суммарным объёмом пор и объёмом микропор.

Сорбционную способность по метиленовому голубому определяли по стандартной методике по ГОСТ 4453-74 п. 4.4. Величину адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A = (C_0 - C_p)V/m, \quad (1)$$

где A — сорбция метиленового голубого (мг/г), C_0 — начальная концентрация (мг/г), C_p — равновесная концентрация МГ (мг/л), V — объём раствора (л), m — масса адсорбента (г).

Для проведения сорбционных исследований использовали модельный раствор, содержащий ионы тяжёлых металлов (ТМ), который готовили из коммерческих хлоридных солей Ni(II), Co(II), Mn(II). Для адсорбции ионов ТМ из трёхкомпонентной системы использовали раствор, содержащий по 50 мг/л каждого из компонентов. Адсорбцию ионов тяжёлых металлов из модельных растворов проводили в стандартных условиях методом взятия отдельных навесок с одинаковым соотношением Т:Ж = 1:100 при 20°C. Сорбцию из модельного раствора проводили в течение 6 часов при постоянном встряхивании. После установления сорбционного равновесия смесь отфильтровывали. Для определения содержания металлов в фильтрате использовали спектрофотометр UV-2450 (Shimadzu, Japan). Статистическая ошибка опытов не превышала 5%.

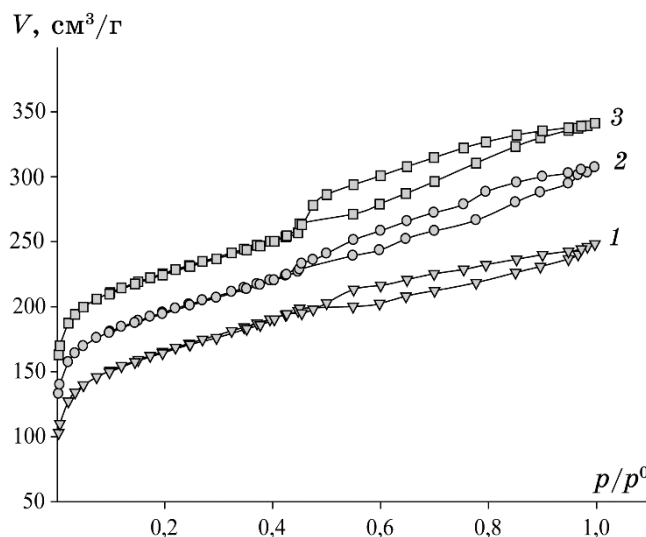
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Развиваемая в процессе карбонизации и последующей активации пористость, выраженная объёмом сорбционных пор по бензолу (V_s), и выход продукта (Y) представлены в табл. 2. Как видно, на

ТАБЛИЦА 2. Развитие объёма сорбционных пор по бензолу и выход продукта в процессе карбонизации и активирования кофейного шлама.³

Стадии процесса	$T, ^\circ\text{C}$	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	$Y, \%$
Карбонизация	650	0,006	38,0
	750	0,46	59,3
Активирование H_2O	800	0,53	57,2
	850	0,59	54,7

Примечание: время активирования — 1 час.

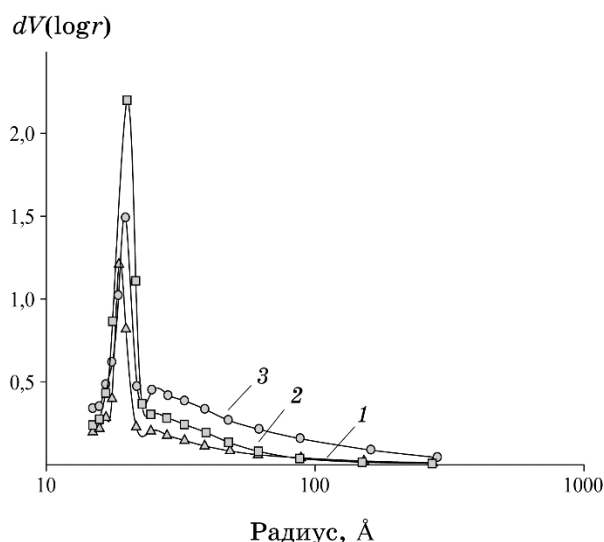
**Рис. 2.** Изотермы сорбции-десорбции азота (77 К) активированным углём из кофейного шлама (время активирования — 1 час, температура активирования: 1 — 750°C, 2 — 800°C, 3 — 850°C).⁴

стадии карбонизации углеродная матрица практически не обладает пористостью. Процесс активирования сопровождается значительным ростом объёма сорбционных пор, в результате которого удастся увеличить объём сорбционных пор до величин V_s , равных 0,46–0,59 $\text{см}^3/\text{г}$.

Из изотерм сорбции-десорбции азота (рис. 2) видно, что углеродный адсорбент из кофейного шлама является сорбционным материалом с достаточно развитой пористой структурой, имеющим высокие показатели удельной поверхности по БЭТ, достигающей 835 $\text{м}^2/\text{г}$, и суммарного объёма пор до 0,63 $\text{см}^3/\text{г}$, развитыми супермикро- и мезопорами (табл. 3). Полученные изотермы могут быть отнесены ко II типу изотерм в соответствии с классификацией IUPAC [15]. Характерной особенностью этого типа изо-

ТАБЛИЦА 3. Характеристика пористой структуры активированных углей на основе кофейного шлама.⁵

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{meso}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{mi}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{mi}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_t, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{mi}}/V_t, \%$
750	680	234,3	445,3	0,30	0,51	58,8
800	768	269,5	498,6	0,27	0,58	46,6
850	835	309,4	525,6	0,25	0,63	39,7

**Рис. 3.** Распределение пор по размерам для активированного угля из кофейного шлама (время активирования — 1 час, температура активирования: 1 — 750°C, 2 — 800°C, 3 — 850°C).⁶

терм является наличие петли гистерезиса в интервале значений относительного давления $p/p^0 = 0,45-0,95$. Как видим, ход кривых существенно зависит от температуры активации. Увеличение температуры способствует усилению образования новых пор, приводя к увеличению поверхности по БЭТ и объёма микро- и мезопор при увеличении температуры от 750 до 850°C.

Интересно отметить, что угол наклона кривых в интервале относительного давления $p/p^0 = 0,4-0,9$ также возрастает. Это позволяет сделать вывод об увеличении мезопористости получаемого активированного угля. Как следует из характеристик пористой структуры, полученных из изотерм сорбции-десорбции азота (рис. 2) и распределения объёмов пор по размерам (рис. 3), они соизмеримы с показателями промышленных углей типа КАУ, СКН [3]. Это свидетельствует о конкурентоспособности полученного сорбционного материала с лучшими промышленными образ-

цами.

Анализ сорбционных свойств с использованием веществ-маркеров показал достаточно высокую активность по метиленовому голубому (МГ). Величина сорбции МГ возрастает с увеличением температуры активирования. Сорбционная способность АУ, полученных в области оптимальных режимов активирования (850°C), по метиленовому голубому составляет 225 мг/г. Сорбционная активность по йоду достигает 65%.

Неотъемлемой частью исследований, направленных на оценку сорбционных свойств, является проведение тест-испытаний по определению поглотительной способности адсорбентов по отношению к ионам тяжёлых металлов. Известно, что тяжёлые металлы, которые в больших объёмах используются в производственной деятельности металлургических, горнорудных предприятий, ТЭЦ, представляют большую угрозу окружающей среде, накапливаясь в сточных водах, а затем и в грунтах.

Таким образом, изучение селективности разрабатываемых сорбционных материалов по отношению к ионам тяжёлых металлов даёт возможность оценить эффективность применения получаемых адсорбентов в сорбционных технологиях. В качестве источника ионов тяжёлых металлов использовали приготовленный раствор, содержащий одновременно ионы Ni, Co, Mn, имитирующий по составу промышленные стоки. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что максимальную сорбционную способность уголь проявляет по отноше-

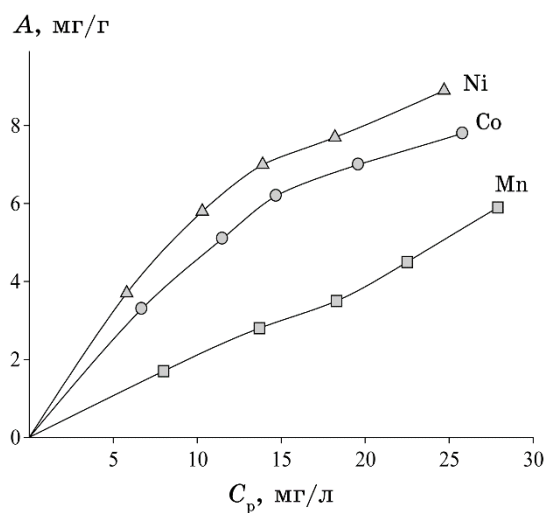


Рис. 4. Сорбция ионов Ni, Co, Mn из модельного раствора, имитирующего промышленные стоки.⁷

ТАБЛИЦА 4. Параметры изотерм Ленгмюра, рассчитанные для ионов металлов.⁸

Ионы металлов	Константы изотерм Ленгмюра		
	a_0 , мг/г	K	R^2
Ni	9,3	0,2523	0,972
Co	8,4	0,1675	0,987
Mn	6,1	0,1517	0,969

нию к ионам Ni. При этом максимальная величина сорбции составляет 8,9 мг/г. В меньшей степени сорбируются ионы Mn (6 мг/г).

Полученные изотермы адсорбции были рассчитаны по уравнению Ленгмюра:

$$a = a_0 \frac{K C_{\text{равн}}}{1 + K C_{\text{равн}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация, мг/л; a_0 — величина максимальной адсорбции, мг/г; K — константа.

В таблице 4 представлены величины предельной адсорбции, констант уравнения Ленгмюра и коэффициентов корреляции.

Коэффициенты корреляции достаточно высоки для всех исследуемых ионов, что свидетельствует о соответствии модели Ленгмюра экспериментальным данным. Как видно, величины максимальной адсорбции, рассчитанные с помощью этого уравнения, также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате исследований по изучению пористой структуры установлено, что полученный адсорбент из кофейного шлама характеризуется наличием микро- и мезопор с эффективным радиусом 2 нм. Величина удельной поверхности достигает 835 м²/г.

Сорбционная способность АУ, полученных в области оптимальных режимов активирования (850°C), по метиленовому голубому составляет 225 мг/г. Сорбционная активность по йоду достигает 65%.

Полученные сорбционные материалы проявляют сорбционную активность по отношению к ионам тяжёлых металлов. Благодаря высоким значениям параметров пористой структуры адсорбенты могут быть широко использованы в процессах водоподготовки. Эффективность использования таких адсорбентов обусловлена

большим количеством микро- и мезопор, которые способствуют диффузии загрязнителей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, *Sci. Total Environ.*, **366**: 409 (2006).
2. M. Chiban, A. Soudani, F. Sinan, S. Tahrouch, and M. Persin, *Clean - Soil, Air, Water*, **39**: 376 (2011); doi.org/10.1002/clen.201000127.
3. Mohamed Sulym, Jacek Namiesnik, and Andrzej Gierak, *Polish Journal of Environmental Studies*, **26**: 479 (2017); doi.org/10.15244/pjoes/66769.
4. M. Sabry Shaheen, I. Fawzy Eissa, Khaled Ghanem, M. Hala Gamal El-Din, and S. Al Anany Fathia, *Journal of Environmental Management*, **128**: 514 (2013); doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.061.
5. N. V. Sych, S. I. Trofymenko, M. M. Tsyba, and V. M. Vikarchuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **16**: 363 (2018) (in Russian).
6. A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, and G. A. A. Singer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **252**: 143 (2005); doi: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.008.
7. C. J. Durán-Valle, M. Gýmez-Corzo, J. Pastor-Villegas, and V. Gýmez-Serrano, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**: 59 (2005).
8. N. V. Sych, S. I. Trofymenko, O. I. Poddubnaya, M. M. Tsyba, V. I. Sapsay, D. O. Klymchuk, and A. M. Puziy, *Appl. Surf. Sci.*, **261**: 75 (2012); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.084.
9. A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, and A. Hellal, *Journal of Hazardous Materials*, **119**: 189 (2005); doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.006.
10. V. Boonamnuayvitaya, S. Saeung, and W. Tanthapanichakoon, *Separation and Purification Technology*, **42**: 159 (2005).
11. M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascyn, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**: 779 (2003).
12. Chung-Hsin Wu, Chao-Yin Kuo, and Shu-Shian Guan, *Desalination and Water Treatment*, **57**: 5056 (2016); doi.org/10.1080/19443994.2014.1002009.
13. George Z. Kyzas, *Materials*, **5**: 1826 (2012); doi:10.3390/ma5101826.
14. Ridha Lafi, Anouar ben Fradj, Amor Hafiane, and B. H. Hameed, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**: 2198 (2014); doi: 10.1007/s11814-014-0171-7.
15. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquero, and T. Siemieniowska, *Pure @ Appl Chem.*, **57**: 603 (1985).

¹Institute for Sorption and Endoecology Problems, N.A.S. of Ukraine,
13, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

²O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine

³National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
Pobedy Avenue, 37,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ TABLE 1. Elemental analysis of coffee sludge.

² **Fig. 1.** A block diagram of fabrication of activated carbon from coffee sludge.

³ **TABLE 2.** The development of sorption pores' volume on benzene, and the product yield in the process of carbonization and activation of coffee sludge.

⁴ **Fig. 2.** Isotherms (77 K) of nitrogen sorption-desorption by active carbon from coffee sludge (activation time is of 1 hour; activation temperature: 1—750°C, 2—800°C, 3—850°C).

⁵ **TABLE 3.** Characteristics of the porous structure of activated carbons based on coffee sludge.

⁶ **Fig. 3.** Pore-size distribution for activated carbon from coffee sludge (activation time is of 1 hour; activation temperature: 1—750°C, 2—800°C, 3—850°C).

⁷ **Fig. 4.** Sorption of the Ni, Co, Mn ions from a model solution simulating industrial effluents.

⁸ **TABLE 4.** Langmuir isotherm parameters calculated for metal ions.